

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56067530
PUBLICATION DATE : 06-06-81

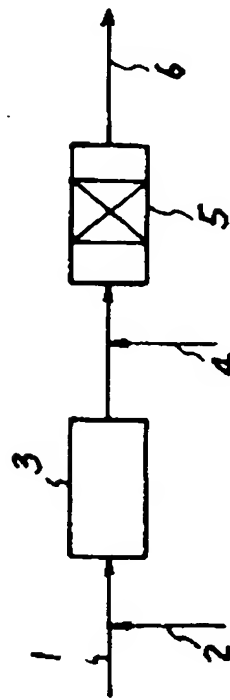
APPLICATION DATE : 06-11-79
APPLICATION NUMBER : 54143635

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : MURAKAMI NOBUAKI;

INT.CL. : B01D 53/36

TITLE : METHOD OF DECREASING
NITROGEN OXIDE IN COMBUSTION
EXHAUST GAS



ABSTRACT : PURPOSE: To decrease nitrogen oxide effectively and economically by combining a process of oxidizing part of NO in a combustion exhaust gas to NO₂ by using hydrogen, aldehydes or org. acids and a dry type catalytic denitrification process using NH₃.

CONSTITUTION: At least one or more kinds of hydrogen, aldehydes such as formaldehyde and acetaldehyde, and organic acids such as formic acid and oxalic acids are controlled and added to a combustion exhaust gas flow passage 1 from a charging line 2, so that 1/3~2/3 amount of NO contained is oxidized in a space part 3. Thence, if ammonia is added from an ammonia charging line 4, the greater portions of the NO_x are converted to N₂ in a reducing catalytic reactor 5 and are released into the atmosphere through an exhaust gas flow passage 6. Platinum, palladium, iron, copper, etc. which are commonly used are used as a dry type denitrification catalyst.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56-67530

⑫ Int. Cl.³
B 01 D 53/36

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7404-4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)6月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 燃焼排ガス中の窒素酸化物の低減法

⑯ 特 願 昭54-143635

⑰ 出 願 昭54(1979)11月6日

⑱ 発 明 者 林田直治
長崎市飽の浦町1番1号三菱重
工業株式会社長崎研究所内

⑲ 発 明 者 村上信明
長崎市飽の浦町1番1号三菱重
工業株式会社長崎研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 坂間暁 外2名

明 細 書

1 発 明 の 名 称

燃焼排ガス中の窒素酸化物の低減法

2 特 許 請 求 の 範 囲

燃焼排ガス中に水素、アルデヒド類、有機酸のうち少なくとも1種以上を添加し排ガス中の含有NOの少なくとも一部をNO_xに酸化したのち、その後流にNH₃を添加して触媒脱硝することを特徴とする燃焼排ガス中の窒素酸化物の低減法。

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物の低減法に関するものである。

酸化窒素(NO_x)を主成分とし、少量の二酸化窒素を含むボイラ、ガスタービン等の燃焼機器からの排ガス中の窒素酸化物(NO_x)の除去法として、従来より実施中又は開発中の方法は、(a)乾式還元除去法と(b)湿式吸収除去法に大別できる。しかしながらいずれの方法に於いても効果的かつ経済的プロセスを見出すには困難が伴い、現在も開発研究が継続されている状態

である。

本発明はこのうち(a)乾式還元除去法に属し、水素あるいはアルデヒド類あるいは有機酸を用いて燃焼排ガス中の一部のNOをNO_xに酸化する工程と、その後流での還元剤としてNH₃を用いた乾式触媒脱硝工程との組み合わせによつて、従来の乾式触媒脱硝法に比し、経済的にかつ性能的に優れた脱硝方法、すなわち、燃焼排ガス中の窒素酸化物の低減法を提供するものである。

本発明の一具体例を示すフローシートである第1図に従つて説明する。

第1図に於いて、1は燃焼排ガスの流路であり、排ガスは燃料及び燃焼方法によるが、通常10～300PPmのNOを含有している。NO_xはNOの10%以下である。

また、残存酸素濃度は1%(ボイラ等)～15%(ガスタービン等)程度である。このような燃焼排ガス中のNO_x低減法として、本発明者らは、ノタノールで排ガス中のNOをNO_xに酸化した後、NH₃と触媒を用いて脱硝する方法(特願

(2)

(1)

昭 5 1 - 8 3 7 8)。あるいはこの改良型として、メタノールの添加量を調整して、含有 NO の $1/4 \sim 3/4$ 、望ましくは $1/3 \sim 2/3$ 量を NO_2 に酸化し、その後流に於て NH_3 と触媒を用い空気に転換する方法 (特開昭 5 2 - 1 1 1 2 2 9) をすでに提案している。その後、このプロセスを基に他の酸化剤や還元剤について鋭意検討した結果、後述実施例 (第 2 表) に示すように、通常還元剤として使用される水系でも排ガス中の NO に対してはメタノールと同様に酸化作用を示すこと。またアルデヒド類、有機酸類を用いても同様の効果が得られることを見出し、本発明に達したものである。

第 1 図のフローシートの排ガス流路に対し投入ライン 2 より水系、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、ギ酸、しゅう酸等の有機酸等の少なくとも 1 種以上を調整添加し、空間部 3 で含有 NO の $1/3 \sim 2/3$ 量を酸化させる。ついで、アンモニア投入ライン 4 よりアンモニアを添加すれば、 NO_x 還元触媒反応器

(3)

の適用に当たっては、脱硝率を高くし、かつ残留アンモニアを極力抑えねばならないから $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$ の比は $1/3 \sim 2/3$ に調整することが適当なことがわかる。

実施例・2

ガスタービン排ガスを想定した試験炉でのテスト結果を第 2 表に示す。排ガス中の NO_x 値は 26 ppm 、残留酸素は 15% である。触媒は実施例 1 と同様に 350°C の相域にチタンの酸化物を $\text{SV } 8000 \text{ hr}^{-1}$ になるように充填し、 550°C の地点に水系、ギ酸、ホルマリンをそれぞれ添加し $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$ の値が $1/2$ になるようにその添加量を調整した。その後流に 50 ppm のアンモニアガスを添加して触媒脱硝を行わせた。

第 2 表より、無添加の場合に比し、水系、ホルマリン、ギ酸等のうち少なくともいずれか 1 種以上を添加した場合に於て、脱硝率の向上、残留 NH_3 の減少が認められ、本発明が NO_x 低減に極めて有効であることが確認された。

(5)

特開昭 56- 67530 (2)

5 で NO_x の大部分は N_2 に転換され、排ガス流路 6 を経て大気放出されることとなる。ここで選定した脱硝触媒としては一般に用いられている白金、パラジウム、鉄、銅、バナジウム、モリブデン、チタン、タングステン、マンガン、コバルト、クロム等の金属又はその化合物が使用される。

実施例・1

第 2 図に、実験室で合成ガス (NO , NO_2 , O_2 , NH_3 , N_2 の標準ガスを使用) と石英反応管 (内径 20 mm 、長さ 300 mm) を用いて実施した試験結果の一例を示す。反応温度は 350°C であり、触媒としては 2 mm のチタンの酸化物を用いている。SV 値 (供給ガス量 (Nm^3/hr)/触媒充填量 (Nm^3)) は $8.0 \cdot 0 \cdot 0 \text{ hr}^{-1}$ である。また残留アンモニアの分析には赤外分光光度計、 NO , NO_2 の分析には化学発光式の連続分析計を使用した。

第 2 図より脱硝率は $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2) = 1/5 \sim 3/5$ の場合に高く、残留 NH_3 量は $\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)$ 比が高いほど少いこと、実際の燃焼排ガスへ

(4)

第 2 表

	NO 酸化剤	添加量 (ppm)	出口 NO_x (ppm)	脱硝率 (%)	残留 NH_3 (ppm)
比較例	無添加	—	26	50.9	12
実験例 1	水系	300	13	75.5	1
# 2	ホルマリン	150	15	71.7	2
# 3	ギ酸	140	18	66.0	1
# 4	水系 ホルマリン	140 60	15	71.7	3
# 5	水系 ホルマリン ギ酸	150 50 50	18	66	2

4. 図面の簡単な説明

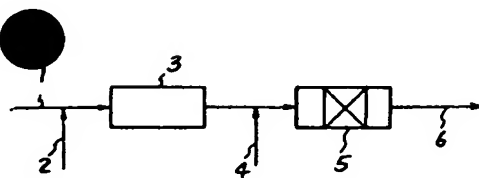
第 1 図は本発明の実施例を示すフローシート、第 2 図は本発明の有用性を示す実験結果のグラフである。

2 … 水系、アルデヒド、有機酸、3 … 酸化用空間部、4 … アンモニア、5 … 触媒反応器。

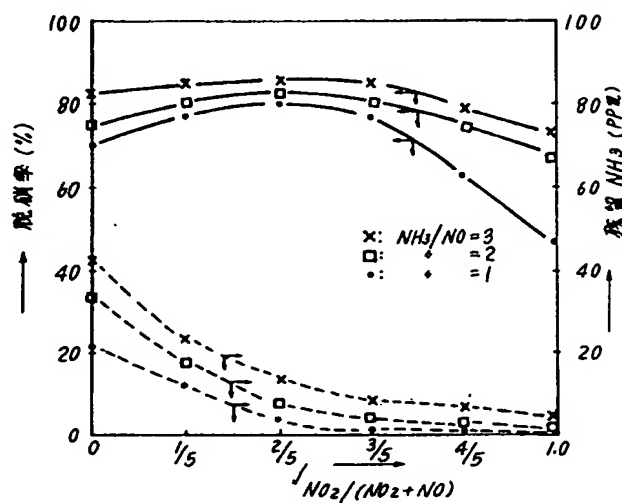
代理人 坂間 暁

(6)

特開昭56-67530(3)



第1図



第2図